宽禁带半导体材料与器件专题

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2022052102

六方氮化硼中子探测器的研究进展

范子阳[1]，陈　曦[1]，陈占国[1*]，赵江滨[2]，何高魁[2]

（1. 吉林大学 电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点实验室，长春 130012；
2. 中国原子能科学研究院 核技术综合研究所，北京 102413）

摘　要： 六方氮化硼中子探测器具有泄漏电流小、体积小、响应速度快、探测效率高、对 γ 射线不灵敏等优点，有望取代传统的 ^{3}He 气体探测器和微结构半导体中子探测器而得到广泛应用。文章介绍了六方氮化硼中子探测器的原理，从制备工艺、探测器结构、探测器性能等方面综述了六方氮化硼中子探测器近年来的研究进展。

关键词： 超宽禁带半导体；六方氮化硼；中子探测器；探测效率

中图分类号： TL814；TL816.3；O571.53　**文章编号：** 1001－5868(2022)03－0479－11

Research Progress of Hexagonal Boron Nitride Neutron Detector

FAN Ziyang[1], CHEN Xi[1], CHEN Zhanguo[1], ZHAO Jiangbin[2], HE Gaokui[2]

(1. State Key Lab. of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engin., Jilin University, Changchun 130012, CHN; 2. Dept. of Nuclear Technology Application, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, CHN)

Abstract: Hexagonal boron nitride (hBN) neutron detectors present such advantages as small leakage current, small volume, fast response speed, high detection efficiency and insensitivity to γ-rays, thus they are expected to be widely used as supplements of the traditional ^{3}He gas detector and microstructure semiconductor neutron detector. The principles of hBN neutron detector are introduced in this paper, and the research progressed of hBN neutron detector in recent years are also reviewed, including the preparation process of hBN films, the structure and performance of hBN neutron detectors and so on.

Key words: ultrawide bandgap semiconductor; hexagonal boron nitride; neutron detector; detection efficiency

0　引言

在过去的几十年，中子探测技术已广泛应用于科学研究（如中子散射、中子物理等）、反应堆与核安全（如核电站、临界装置、核燃料、核废料等）、能源勘探（如铀矿、石油、天然气的勘探）及中子辐射防护等领域[1-2]。近年来，由于中子活化分析、中子测水分、中子测井探矿、中子照相、中子辐射育种和中子治癌等技术有了重大发展，中子探测也越来越多地应用于上述领域。在现有的中子探测技术中，以 ^{3}He 为探测介质的中子探测技术最为成熟。但是由于近年来全球范围内对 ^{3}He 气体的需求量大大增加，^{3}He 资源紧缺已成为一个难以解决的问题[3-4]。同时，^{3}He 中子探测器往往体积庞大，还具有工作温度低（小于 175 ℃）、响应速度慢、需要在高压下工作等限制，因此寻找可以取代 ^{3}He 正比计数管的中子探测器具有重要意义。

近年来，国内外科研人员开始研究半导体中子探测器（SND）[5-9]。SND 具有高探测效率、高能量分辨率、体积小等优点，在中子探测领域已成为替代 ^{3}He 气体探测器的重要选择。但目前 SND 还存在诸多限制，如涂覆式半导体探测器（CSND）探测效率低，通常只有 5％以下；填充式微结构半导体探

收稿日期：2022－05－21.
基金项目：国家自然科学基金项目（62174066）；国家财政部稳定支持研究经费项目（WDJC-2019-8）.
* 通信作者：陈占国　E-mail：czg@jlu.edu.cn

测器(MSND)虽然探测效率较高,但泄漏电流大、制作工艺复杂,同时存在着自吸收效应。六方氮化硼(hBN)作为新型的Ⅲ族氮化物半导体材料由于其优异的物理和化学性质近年来备受人们关注[10-16],其在深紫外(DUV)光电探测器、中子探测器、电子发射器、单光子发射器等方面[17-19]的应用前景广阔。在中子探测应用方面,hBN具有许多优势:

(1)hBN作为一种超宽禁带半导体材料(E_g约为6.0 eV),在非掺杂的情况下电阻率极高(约为10^{14} Ω·cm),hBN中子探测器的泄漏电流极低,从而使大面积探测器具有极低的背景噪声。

(2)^{10}B的中子俘获截面很大,其热中子俘获截面为3 840 barn,根据理论计算,当天然硼源生长的hBN厚度达到1 mm时,对热中子的俘获率约为100%;而当利用富集^{10}B源生长的h^{10}BN厚度达到200 μm时,即可实现100%的热中子俘获率。理论上hBN中子探测器可以实现接近100%的探测效率。

(3)hBN的物理和化学性质十分稳定,hBN中子探测器可以在高温、高压、强辐射等环境下稳定工作,且耐酸、耐碱、耐氧化。

(4)hBN既是中子转换层也是载流子收集区域,可以直接俘获中子并在层中产生载流子,避免了CSND和MSND普遍存在的自吸收效应,显著提升了探测器的探测效率和能量分辨率。

(5)hBN的热导率高达600 W/(m·K)($\perp c$轴)和30 W/(m·K)($//c$轴),热膨胀系数仅为2.7×10^{-6}/K(c轴)和3.8×10^{-5}/K($//c$轴),高热导率和低热膨胀系数可以使hBN中子探测器的器件性能在测井探矿等极端环境下(大于300 ℃)受到较小影响。

(6)相比于^{3}He探测器,hBN中子探测器体积小,重量轻,无需维护,并且功耗和成本更低。

(7)由于B和N元素的低原子序数,hBN对γ射线不敏感,hBN中子探测器具有优异的抗γ射线干扰能力。

可见,hBN是研制新一代低成本、高性能SND的优选材料。本文详细介绍了hBN中子探测器的探测原理、研究历史及现状,阐述了不同物理参数(杂质缺陷、薄膜厚度、器件结构、载流子寿命与迁移率乘积等)对探测器性能的影响,并通过分析hBN中子探测器的优势及不足,对未来hBN中子探测器的研究前景进行了展望。

1 hBN中子探测器的原理

自然界中硼元素有两种同位素,^{10}B(自然丰度19.8%)和^{11}B(自然丰度80.2%),其中^{10}B易与中子发生反应,而^{11}B因为其质子/中子比例较低,所以基本不与中子发生核反应。^{10}B与中子发生反应的方程式为

$$^{10}_{5}\mathrm{B}+^{1}_{0}\mathrm{n}\rightarrow^{7}_{3}\mathrm{Li}(1.015\ \mathrm{MeV})+\alpha(1.777\ \mathrm{MeV})\ 6\%$$

$$^{10}_{5}\mathrm{B}+^{1}_{0}\mathrm{n}\rightarrow^{7}_{3}\mathrm{Li}(0.840\ \mathrm{MeV})+\alpha(1.470\ \mathrm{MeV})\ 94\%$$

当中子入射到hBN中后,与^{10}B发生核反应形成不稳定的复合核,复合核退激并释放出次级带电粒子($^{7}_{3}$Li和α粒子)。两种粒子沿相反方向发射并具有很大的动能。这些次级带电粒子在hBN中运动并损失能量,使hBN层内产生多个电子-空穴对[20]。理论上产生一个电子-空穴对所需能量至少为hBN禁带宽度的3倍,故俘获1个中子约可以产生1.3×10^5个电子-空穴对。在hBN探测器上施加偏压后,产生的电子-空穴对在电场的作用下分离并分别被正、负电极收集,产生电流脉冲。该电流脉冲在测试系统中被进一步积分、放大和整形,对电流脉冲进行计数以产生脉冲高度谱,从而实现对中子通量和能量分布的测量。不同于传统的SND,在hBN中子探测器内中子的吸收、载流子的产生和收集都发生在同一层材料中。

2 传统中子探测器的研究进展

2.1 气体探测器

气体探测器主要有BF_3中子探测器和^{3}He中子探测器。在早期的研究中,^{3}He中子探测器由于具有探测效率高、抗辐射能力强、性能优异等特点而被广泛使用。国内肖才锦等应用蒙特卡罗模拟程序对^{3}He中子探测器的位置、中子慢化和中子伽马屏蔽体的尺寸和几何进行了最优化设计[21],得到了^{3}He正比计数管位置的中子能谱和对缓发中子的探测效率,同时也通过中国原子能科学研究院30 kW微型反应堆进行了^{3}He中子探测器效率的测定,最后得到其探测效率为1.3%,比模拟效率高0.2%。

商业化的^{3}He中子探测器虽然具有较高的探测效率,但^{3}He作为生产核武器的副产物其总量十分有限,近些年来因国际上对^{3}He的管控也导致其价格上涨,开发新型的中子探测器已迫在眉睫。

2.2 半导体探测器

近些年来，采用 SND 替代 ^{3}He 中子探测器已成为研究热点，硅则在中子探测的应用中被认为是最理想的材料之一。硅相对于其他半导体价格低廉、具有成熟的制作工艺，在核辐射探测领域中得到了广泛使用。

典型的 SND 结构为涂覆式结构，通过旋涂或磁控溅射[22]等方法在硅或其他半导体衬底上制作一层中子转换层。中子转换层一般选用中子俘获截面大的材料（^{10}B，^{6}LiF 等）。2007 年，Phlips 等在面积为 9.5 cm×9.5 cm，厚度为 0.5 mm 的硅片上通过分别涂覆 ^{10}B 和 ^{6}LiF 制作了一种硅基 CSND[23]。使用 99%富集的 ^{10}B 制作了 1.5 μm 厚的中子转换层，并在 Am-Be 中子源的照射下测试。测试结果表明，在脉冲高度谱中可以明显区分 γ 射线与 α 粒子造成的响应。之后在同一探测器的背面涂覆一层 ^{6}LiF，测试结果表明可以在能量 2.2 MeV 处明显观察到一个特征峰，该特征峰主要是由于 ^{6}Li 和中子反应后产生的氚核在硅中沉积能量产生。该研究表明，制作大面积的硅基中子探测器是可行的，但由于结构上的限制导致探测器对热中子的探测效率和能量分辨率较差。

为了解决传统 SND 的缺陷，研究者对器件结构进行了改进。2002 年，McGregor 等成功制作了第一代 MSND[24]，使用 GaAs 作为衬底，通过反应离子刻蚀技术在表面刻蚀出了孔阵列，孔深度为 5 μm，填充 ^{10}B 作为中子转化材料。经测试，该器件的中子探测效率为 3.9%，接近该探测器的理论最大探测效率 3.95%[25-26]。与之对比的涂覆式结构中子探测器的探测效率仅为 2.9%。2018 年，Ochs 等制作了双面 MSND[27]，其制造工艺为在直径为 100 mm、厚度为 1.5 mm、电阻率为 5 000 Ω·cm 的 n 型硅衬底正、反两侧刻蚀出填充中子转换材料的沟槽，沟槽深度约为 600 μm、宽度为 20 μm、间距为 30 μm。将纳米级和微米级的 ^{6}LiF 以 1∶4 的比例混合后填充，填充率为 55%。经测试，探测器的探测效率达到了 69.2%，这种结构合理地将两个 MSND 器件背靠背地堆叠在一起，从而实现很高的中子探测效率。

相比于传统的 CSND，MSND 的探测效率要远高于前者，并且还具有成本低、功率低、结构小、易携带、能量分辨率高等优势。尽管如此，MSND 也存在着一些固有缺陷，如自吸收效应、漏电流较大、材料填充不充分等问题，并且制作工艺较为复杂、制作成本也有待进一步降低。

3 hBN 中子探测器的研究进展

hBN 的制备方法主要有前驱体法[28]、化学气相沉积（CVD）法[29]、传统高温法[30]、水热法[31]等。为了满足中子探测的应用，需要使用能够实现大面积、大厚度和高质量 hBN 薄膜的生长方法。

2011 年，Li 等首次制作了 hBN 中子探测器并进行测试[33]。利用金属有机物化学气相沉积（MOCVD）法以天然三甲基硼（TEB：19.8%^{10}B）和氨气（NH_3）作为反应源在 5.08 cm（2 inch）蓝宝石衬底上生长高质量 hBN。利用 XRD 表征了 hBN 的晶格常数和薄膜质量，XRD 的 θ-2θ 扫描显示 hBN 的 c 轴晶格常数为 0.667 nm，这与理论值非常接近（0.666 nm）[32]。图 1 为 hBN（002）峰的 XRD 摇摆曲线，半峰宽为 385 arcsec，这与在蓝宝石上生长的 GaN 质量相当。

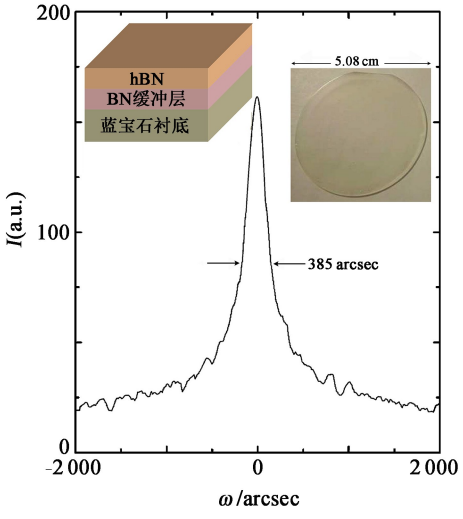


图 1　hBN（002）衍射峰的 XRD 摇摆曲线[33]

采用干法刻蚀在 hBN 上刻蚀出条带形的微结构，接着使用电子束蒸发在薄膜表面沉积厚度为 5 nm/5 nm 的 Ni/Au 双层金属电极，如图 2（a）。制备的 MSM 结构的中子探测器照片如图 2（b）所示。

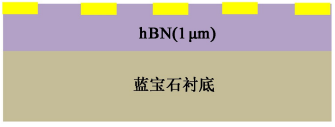
对 hBN 探测器进行热中子响应测试，探测器表面的中子通量为 6.2×10^{4} n/(cm^2·s)，在此通量下测得的热中子响应电流为 0.085 pA，理论计算的响应电流为 0.11 pA，意味着探测器性能为理论值的 77%。同时，对热中子在 hBN 中的吸收长度进行了实验测量和理论计算，通过在热中子束路径上堆叠 hBN 薄膜来增加层厚度，测试结果表明热中子的吸

收长度为 277 μm。对 hBN 的热中子吸收长度进行了理论计算，在由天然硼源制备的 hBN 中，^{10}B 的浓度 $N_{[^{10}B]}$ 为 1.1×10^{22} cm^{-3}，吸收系数 $\sum$ 和热中子吸收长度 λ 的关系满足下式：

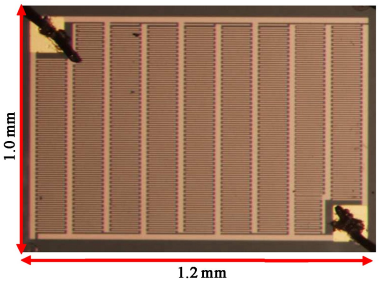
$$\sum=\sigma N_{[^{10}B]}=42\ \text{cm}^{-1} \tag{1}$$

$$\lambda=1/\sum=238\ \mu\text{m} \tag{2}$$

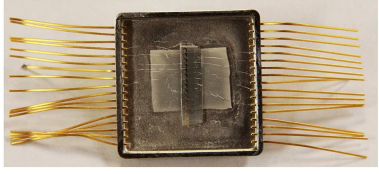
式中，σ 为 hBN 的热中子俘获截面。由于在采用富集 ^{10}B 的硼源制备的 h^{10}BN 中，^{10}B 含量更高，其热中子吸收长度可减小为天然硼源制备的 hBN 的 1/5[33]，即 $\lambda=47$ μm。



(a) 结构示意图



(b) 表面照片



(c) 器件照片

图 2 MSM 结构 hBN 中子探测器结构示意图及器件实物照片[33]

2014 年，Doan 等对 hBN 的载流子迁移率和寿命乘积（$\mu\tau$ 优值）进行了测试和理论拟合[35]。$\mu\tau$ 优值直接影响器件的载流子收集效率，从而决定材料是否能够满足中子探测的应用需求。^{10}B 和热中子（~0.025 eV）发生核反应后产生的 $^{7}_{3}$Li 和 α 粒子等次级带电粒子具有很大的动能，并将能量沉积到 hBN 上从而产生一定数量的载流子，载流子将在电场作用下传输到电极并产生电信号。但由于正、负电极间距太大，hBN 中存在深能级缺陷等复合中心，部分载流子在传输过程中会通过复合消失，导致载流子收集效率小于 100%，使得实际测试中探测器的热中子探测效率小于理论预期值。载流子收集效率的高低取决于电子和空穴传输到电极的快慢。如果载流子传输到电极的时间（τ_t）大于它们的寿命（τ），则载流子在传输到电极之前就会被复合，探测器的探测效率就会很低。载流子传输到电极的时间与迁移率之间的关系可表示为

$$\tau_t=\frac{L}{v}=\frac{L}{\mu E}=\frac{L^2}{\mu V} \tag{3}$$

式中，v 为平均漂移速度，μ 为载流子迁移率，E 和 V 分别是外加的电场和电压，L 是正、负电极之间的距离。因此，载流子的 $\mu\tau$ 优值决定了载流子在发生复合之前单位电场下所传输的平均距离。如果载流子的寿命大于载流子传输到电极的时间，即

$$\mu\tau\geqslant\frac{L^2}{V}=\frac{LA}{\rho I} \tag{4}$$

则大多数自由载流子可以被电极收集。式中，A 为器件的横截面积，I 为暗电流，ρ 为 hBN 的电阻率。

假设暗电流 $I=10$ pA，横截面积 $A=1.5\times10^{-6}$ m^2，$L=12$ μm，则由式（4）可得 $\mu\tau\geqslant\frac{180}{\rho}$(cm^2/V)，这个式子直观地体现了满足探测器性能要求的 $\mu\tau$ 最小值，如图 3 所示。该图表示 hBN 的 $\mu\tau$ 优值如果在直线的上方（下方），则表示材料满足（不满足）制作中子探测器的最低要求。

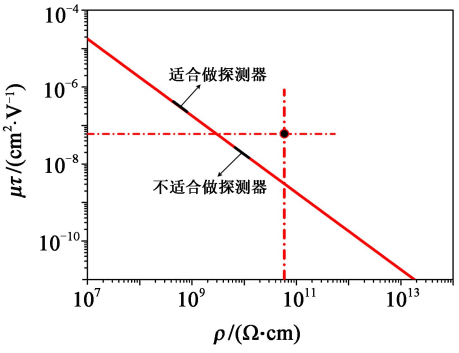


图 3 hBN 最小迁移率-寿命乘积与电阻率的关系图[35]

为了具体确定 $\mu\tau$ 优值，可以测量 hBN 探测器的 I-V 特性，如图 4 所示。图 4 表明，hBN 探测器的光电流随外加电场的增加而增加，当电场 E 为 6×10^4 V/cm 时接近饱和值。由 Many's 方程拟合计算[34]，可以求得电子和空穴的 $\mu\tau$ 优值分别为 $\mu_e\tau_e=4.5\times10^{-8}$ cm^2/V 和 $\mu_h\tau_h=7.1\times10^{-9}$ cm^2/V。根据 $\mu\tau$ 优值，推导出电子和空穴在室温下的扩散长度分别为 0.34 和 0.14 μm。该结果表明生长的 hBN 质量可以满足中子探测的要求。使用 ^{252}Cf 中子源测试 hBN 探测器的热中子响应，该中子源的中子产额

为 1.1×10^7 n/s，产生的中子平均能量为 2 MeV。将中子源放置在高密度聚乙烯中，使中子的能量降低到 0.025 eV。探测器的外加偏压为 240 V，在中子源照射下连续测试 26 h，得到的脉冲高度谱如图 5 所示。

图中红色区域是由于探测器俘获热中子产生的计数(Counts)，蓝色区域和绿色区域分别为在γ源

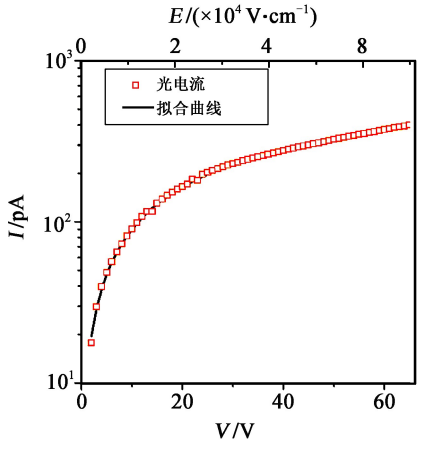


图 4　hBN 探测器的 *I-V* 特性[35]

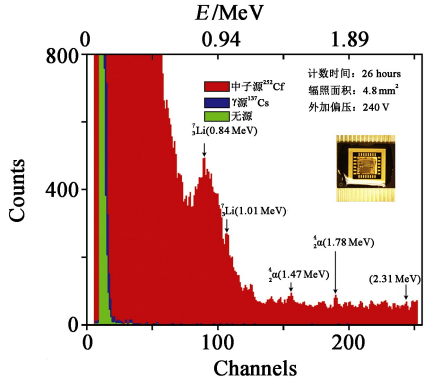
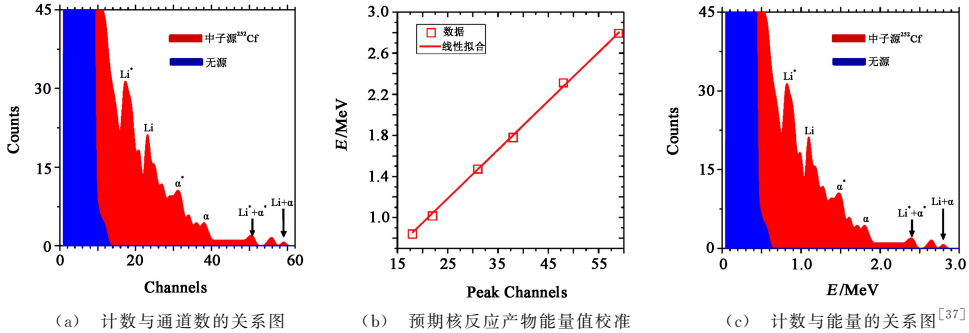


图 5　hBN 探测器的热中子脉冲高度谱[35]

(¹³⁷Cs)和无源照射下产生的计数。在不同通道(Channels)处可以看到次级带电粒子产生的特征峰，这些特征峰位置的差异是由于中子和^{10}B 反应产生了四种不同能量的次级带电粒子[35]。

2015 年，Doan 等对 hBN 中子探测器的能量分辨率进行了研究[37]。使用 0.3 μm 厚的 hBN 薄膜制作 MSM 结构的探测器。探测器的 $\mu\tau$ 优值为 2.83×10^{-7} cm²/V。探测器被放置在距^{252}Cf 中子源 12 cm 处，并使用高密度聚乙烯将中子慢化为热中子，测试时间为 7 h，测试结果如图 6 所示。

图 6 中蓝色和红色区域分别为无源和中子源照射下的测量总计数。无中子源时的计数为背景噪声，在中子源的照射下脉冲高度谱中可以明显观测到有效计数，并能明显区分不同能量的次级带电粒子产生的峰。脉冲高度谱中次级带电粒子特征峰的能量和通道数具有良好的线性关系，这说明 hBN 探测器的载流子收集效率十分优异。同时 hBN 探测器具有较好的能量分辨率(1.015 MeV 的^{7}Li 对应的特征峰能量分辨率约为 100 keV)，这是由于中子俘获和载流子的产生及收集都发生在 hBN 层内，使得 hBN 探测器的能量分辨率要优于传统的 CSND 和 MSND。由于 hBN 的厚度小于 α 和 Li 粒子的平均射程(约为 5 μm)，所以在脉冲高度谱中既可以观察到一种粒子产生的特征峰，也可以观察到由两种粒子共同产生的特征峰。产生这种现象的原因是中子和^{10}B 反应后产生的次级带电粒子会以随机方向发射，并且两种粒子的发射方向相反，其过程如图 7 所示。



(a)　计数与通道数的关系图　　(b)　预期核反应产物能量值校准　　(c)　计数与能量的关系图[37]

图 6　hBN 中子探测器能量分辨率测试结果[37]

图 7 中粒子不同的发射方向对应着脉冲高度谱中不同能量的特征峰。如果 hBN 的厚度大于 5 μm，即大于次级带电粒子在 hBN 中的平均射程[36]，则脉冲高度谱中特征峰主要是由图 7(a)的过程产生。如果 hBN 厚度小于次级带电粒子的射程，则脉冲高度谱中将存在由 α 或 Li 粒子单独产生的特征峰以及在其他通道处也将产生计数，这主要是由图 7(b)，(c)，(d)三种过程产生。此外，能量分辨

率与 hBN 的质量直接相关，并且随着 hBN 质量的提高而提高。由于在蓝宝石衬底上生长 hBN，所以完全消除载流子陷阱（位错、层错和本征缺陷）非常困难。因此，目前 hBN 探测器对次级带电粒子的能量分辨率低于硅基 α 粒子探测器的能量分辨率，后者是所有半导体核辐射探测器中最先进的，但是不能用作中子探测器[37]。

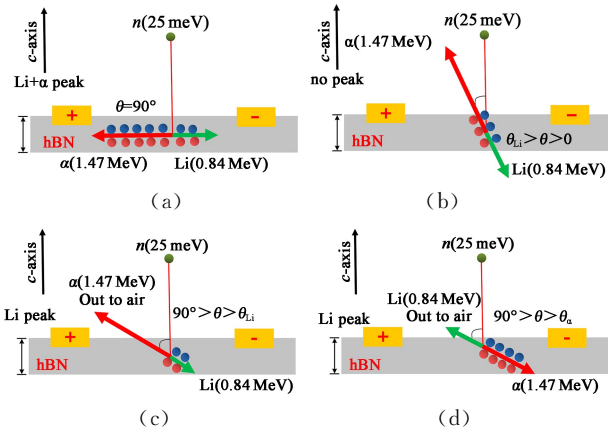


图 7 4 种次级带电粒子发射机制示意图[37]。(a) 两种次级粒子能量完全沉积的发射情况；(b) 两种次级粒子能量不完全沉积的发射情况；(c) Li 粒子能量完全沉积的发射情况；(d) α 粒子能量完全沉积的发射情况

2016 年，Doan 等又研制了 ^{10}B 富集的 h^{10}BN 中子探测器和 hBN 中子探测器[38]。由于 ^{10}B 含量的不同，热中子在 hBN 和 h^{10}BN 中被俘获的概率也不同。热中子被俘获的几率与 hBN 厚度 h 的关系如图 8 所示。

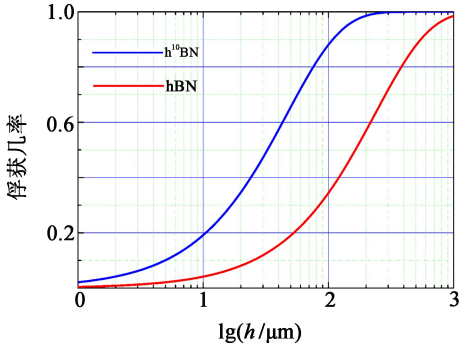


图 8 热中子俘获几率与 hBN 和 h^{10}BN 厚度的关系[38]

采用 MOCVD 法生长的 h^{10}BN 外延层厚度为 2.7 μm，hBN 厚度为 4.5 μm，制备成 MSM 结构探测器，并测试其热中子响应。测试结果表明 h^{10}BN 探测器的热中子探测效率达到了 4%，载流子收集效率为 83%。而 hBN 探测器的热中子探测效率仅为 0.64%，载流子收集效率为 67%。可以看出 h^{10}BN 探测器的探测性能要优于 hBN 探测器，两者载流子收集效率的差异是由薄膜厚度和器件结构的细微差别造成。根据理论计算，在厚度相同的情况下，h^{10}BN 热中子探测器的探测效率约为 hBN 热中子探测器的 5 倍[38]。

为了进一步提升中子探测效率，Maity 等于 2016 年利用 MOCVD 法生长了 43 μm 厚的 h^{10}BN 薄膜[42]，反应源为 ^{10}B 富集（99.9%）的三甲基硼和氨气，并通过机械剥离法将 h^{10}BN 薄膜与蓝宝石衬底分离。利用电子束蒸发，在 hBN 薄膜正、反两侧沉积了 Ni/Au（10 nm/20 nm）电极，制作了垂直 MSM 结构的 hBN 中子探测器，如图 9 所示。

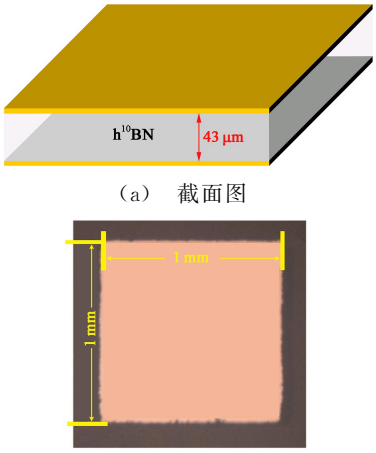


图 9 垂直 MSM 结构 hBN 探测器结构示意图[42]

当深紫外光照射在探测器上时，其吸收长度仅为 13 nm 左右[39-40]，相比于 h^{10}BN 的厚度可近似认为所有的光生载流子都在光照一侧产生，于是可以通过改变外加电场的方向分别测量电子和空穴的 $\mu\tau$ 值，即 $\mu_e\tau_e = 8.3 \times 10^{-7}$ cm^2/V，$\mu_h\tau_h = 2.2 \times 10^{-5}$ cm^2/V。空穴的 $\mu_h\tau_h$ 优值要远大于电子的 $\mu_e\tau_e$ 值，这说明空穴的复合寿命远大于电子（$\tau_h \gg \tau_e$）。这一现象也证明对于未掺杂的 hBN 其准费米能级位于禁带中央以下，空穴为多数载流子，即未掺杂 h^{10}BN 薄膜在性质上更接近 p 型[41]。将 h^{10}BN 探测器放置在距中子源 30 cm 处，外加偏压 400 V 并连续测试 10 min。同时分别在 γ 源 ^{137}Cs 和无源照射两种情况下测量了探测器的响应，脉冲高度谱如图 10 所示。

由脉冲高度谱可知 hBN 探测器对热中子有良好的响应，能明显与本底噪声区分，且 hBN 几乎对 γ 射线无响应，探测器具有良好的抗 γ 干扰能力。

利用商业化的^{6}LiF 填充的 MSND 可以对 hBN 的热中子探测效率进行标定。该 MSND(Domino™ V4)型号为 D411S-30-D0010-V4，热中子探测效率为 30%。将两种探测器放置在距中子源同一位置测试，hBN 热中子探测器的单位面积计数率为 77.2 n/cm^2·s，而微结构半导体探测器的计数率为 45.1 n/cm^2·s。通过两者的计数率可以求出 hBN 探测器的效率为

$$\eta_{BN}=\frac{C_{BN}}{C_{MSND}}\times\eta_{MSND}=51.4\% \tag{5}$$

式中，C_{BN} 和 C_{MSND} 分别为两种探测器的计数率，η_{BN} 和 η_{MSND} 表示探测器的探测效率。根据理论计算，43 μm 厚的 h^{10}BN 可以吸收 59.7%的热中子，所以探测器在 400 V 的偏压下载流子收集效率为 86.1%[42]。

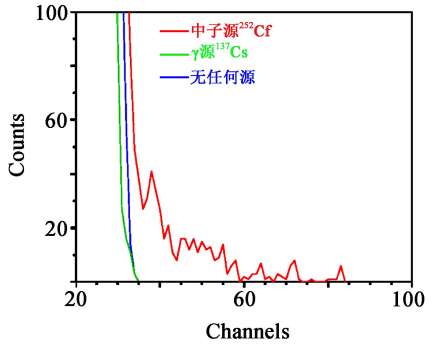


图 10　垂直 MSM 结构 hBN 探测器的脉冲高度谱[42]

研究次级带电粒子在 hBN 中的能量沉积过程也十分必要。2017 年，Doan 等研究了 α 粒子在 hBN 内能量沉积的过程[43]。使用的 α 源为^{210}Po，α 粒子能量为 5.31 MeV。测量了不同厚度 hBN 探测器的 α 粒子脉冲高度谱。随着 hBN 厚度的增加，脉冲高度谱中特征峰的能量线性增加。这说明当 hBN 厚度小于 α 粒子的射程时，随着 hBN 厚度的增加，α 粒子在 hBN 内的能量线性衰减，从而产生的电子-空穴对增加，使特征峰向更高能量处移动。同时也研究了 α 粒子入射角度与能量沉积的关系，发现随着入射角度的改变，α 粒子在 hBN 中沉积的能量不变。这证明了 α 粒子能量的损失主要是由沿 c 轴方向的平均射程决定。结合实验计算可知，α 粒子在 hBN 中能量损失速度为 0.32 MeV/μm[43]。

2018 年，Maity 等研究了不同金属电极和氧杂质对探测器性能的影响[45]。采用 MOCVD 法在蓝宝石衬底上生长了厚度达 50 μm 的 h^{10}BN，由于热膨胀系数的差异，h^{10}BN 薄膜可以从衬底上自行脱落。通过电子束蒸发在薄膜正、反两侧制作了 Ni(Ti)/Au 双层金属电极，并测试了暗电流大小，结果如图 11 所示。

可以观察到金属电极与 hBN 之间没有明显的整流特性，并且使用 Ni 作为金属电极的探测器具有更低的暗电流，在 400 V 偏压下暗电流为使用 Ti 作为金属电极时的 1/35，仅 1 pA 左右。通过改变外加偏压及光源方向分别测量电子及空穴的 $\mu\tau$ 优值，结果如图 12 所示。

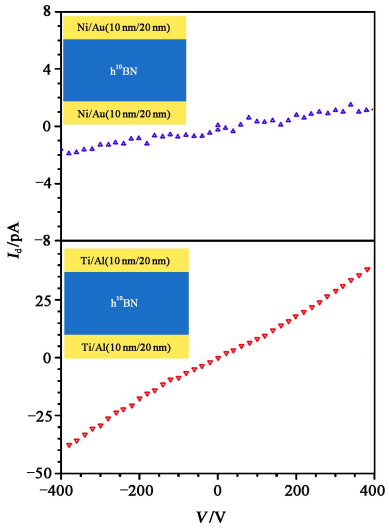


图 11　具有不同金属电极的 hBN 探测器的暗电流[45]

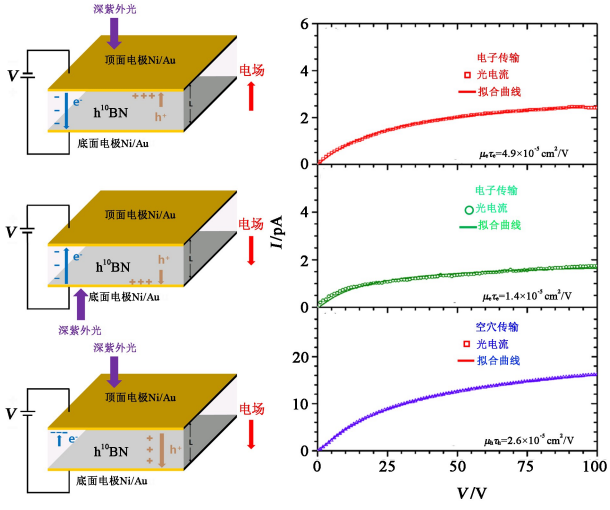
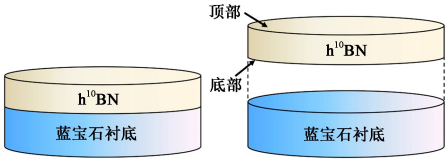


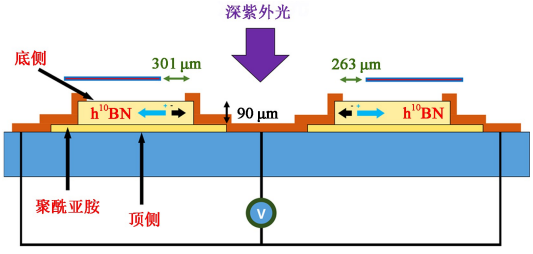
图 12　在不同方向偏压和光照下 hBN 探测器的 I-V 特性及其拟合计算的载流子迁移率-寿命乘积[45]

从探测器顶部照射时，有更大的 $\mu\tau$ 优值，$\mu_e\tau_e=4.9\times10^{-5}$ cm^2/V，$\mu_h\tau_h=2.6\times10^{-5}$ cm^2/V，这可能是由于在高温环境下长期生长使得蓝宝石中氧元素扩散到 h^{10}BN 中，在 h^{10}BN 薄膜底部形成与氧相关的杂质或缺陷，使得 h^{10}BN 底部的缺陷密度大于

顶部的缺陷密度。当光从底部照射时，产生的载流子在传输过程中更容易被缺陷复合，从而降低了探测器的载流子收集效率。使用 Ni/Au 作为金属电极的探测器，当中子源在探测器顶部且施加负偏压时，探测器的探测效率可由 53%[44] 提高到 58%。MOCVD 法生长 hBN 工艺仍有较大的提升空间，在减少蓝宝石衬底中氧杂质扩散的同时保持较高的晶体质量将有助于提升探测器的效率[45]。hBN 中子探测器的探测效率十分优异。但随着探测器面积的增大，暗电流、表面复合等因素都会影响探测器的探测效率。为了进一步提高 hBN 探测器的探测效率和为未来大面积 hBN 探测器的研究奠定基础，2019 年，Maity 等制作了横向结构的 hBN 中子探测器[46]。由于 hBN 独特的层状结构，使得载流子在垂直 c 轴的原子层内的载流子迁移率要远大于平行 c 轴方向的原子层间的迁移率。此外，由于横向结构探测器电极和 hBN 接触面积的减小，可以显著降低由于表面复合或器件电容等因素对探测器性能的影响。将 90 μm 厚的 hBN 薄膜切成长度为 14 和 10 mm，宽度为 1.2 mm 的长条形，通过掩膜和电子束蒸发的方式在 hBN 薄膜边缘沉积了 Ni/Au 双层电极，探测器的结构如图 13 所示。



(a) 蓝宝石衬底上生长 hBN 自脱落过程示意图



(b) 深紫外光照射下测试电子和空穴传输特性

图 13 横向 MSM 结构 hBN 探测器示意图[46]

在深紫外光源的照射下测量探测器的 I-V 特性并拟合，求出电子和空穴的 $\mu\tau$ 值和表面复合场大小，结果如图 14 所示。

与前期研究结果相比，电子和空穴的 $\mu\tau$ 值提升了约一个数量级，这对于提升探测器的探测效率十分有利。将探测器放置在距中子源 60 cm 处测量 15 min，外加偏压为 550 V，得到探测器的探测效率为 49.5%，载流子收集效率可达 58.2%。就探测灵敏度而言，横向结构探测器的性能比垂直结构的探测器高出 3 倍。探测器的载流子收集效率较低，主要是由于正、负极间距的增大(～1.2 mm)导致载流子需要运动更远的距离才能到达电极[46]。

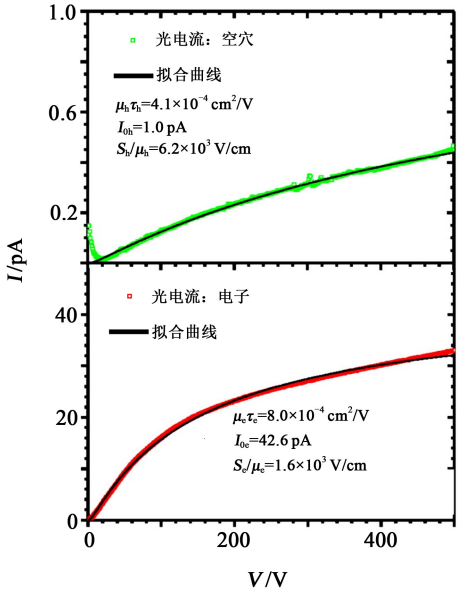


图 14 横向 MSM 结构 hBN 探测器的 I-V 特性及其拟合的电子/空穴的迁移率-寿命乘积[46]

2020 年，Maity 等对横向结构的 hBN 探测器进一步优化[47]，降低了 hBN 薄膜的生长温度(～1 400 ℃)，增加了 hBN 薄膜的厚度和探测器面积。将 100 μm 厚的 $h^{10}BN$ 薄膜切成 5 个宽度为 1.1～1.5 mm，长度为 13.5～17 mm 的长条，利用电子束沉积技术制作了面积为 1 cm^2 的探测器，并对其 I-V 特性和热中子响应进行测试。测得电子的 $\mu\tau$ 优值为 5.0×10^{-3} cm^2/V，提升了 6 倍，同时表面复合场降低了 3 倍。$\mu\tau$ 优值的提升可能是由于生长温度的降低导致扩散到 hBN 中的氧杂质减少，从而减少了杂质缺陷的密度。hBN 探测器的热中子探测效率约为 59%，这已与垂直 MSM 结构 hBN 探测器的最大探测效率持平[47]。

2022 年，Mballo 等利用 MOVPE 法分别使用天然 B 和富集 ^{10}B 的三甲基硼及氨气生长 hBN，并制作了共面 MSM 结构的 hBN 中子探测器[48]。其薄膜厚度均为 2.5 μm。在中子通量分别为 1.5×10^4 n/cm^2·s 和 3×10^4 n/cm^2·s 及不同偏压下测试了中子探测器的响应。由于电极与 hBN 界面处陷阱密度分布不均匀，导致正、负极两侧的肖特基势垒高度不同，使得器件在无外加电场时也能测到响

应电流。零偏压下 hBN 和 $h^{10}BN$ 器件的最大响应电流分别为 0.7 和 1.2 pA，器件的灵敏度分别为 233%和 367%。当施加偏压时，探测器的响应电流急剧增大。在 200 V 外加偏压和 3×10^4 n/(cm^2 · s)的中子通量下，探测器的响应电流分别为 6 和 25 pA，器件的灵敏度为 316%和 1 192%。值得一提的是，在不同条件下两种器件的中子响应电流比值约为 3.2～4.5，这与理论预期值 5 非常接近，证明了器件具有良好的热中子响应特性[48]。

在 SND 领域，CSND 和 MSND 均属于间接中子探测器，有关直接中子探测器(即中子转换层和载流子收集层相同)的研究还比较匮乏。Chica 等于 2020 年利用化学气相输运法法合成了 $^6LiInP_2Se_6$ 四元化合物[49]。这是除 hBN 以外第二种可以实现直接探测中子的半导体材料。材料中的 ^6Li 可以与中子发生核反应从而产生电信号。^6Li 热中子俘获截面约为 940 barn，约为 ^{10}B 热中子俘获截面的 1/4，与中子发生的核反应为

$$^1_0n+^6_3Li\rightarrow{}^3_1T(2.73\ MeV)+\alpha(2.05\ MeV)$$

使用蒸发制作金电极触点，器件的 $^6LiInP_2Se_6$ 层厚度为 90 μm，探测器结构为垂直 MSM 结构，探测器面积为 7 mm×7 mm。将探测器分别放置在 α 源和中子源下进行测试。在 α 粒子的脉冲高度谱中，在 100～700 V 不同偏压下皆可以明显观察到 α 粒子的特征峰，且 α 粒子的特征峰随着偏压的增加而向高能通道移动。这是由于随着外加偏压的增加，器件的载流子收集效率随之增加。α 粒子特征峰的能量分辨率为 13.9%，说明器件可以准确地分辨与中子相互作用产生的次级带电粒子。接着分别在无中子源、有中子源及镉阻挡中子源三种情况下测试了器件的响应，中子源照射下测试的脉冲高度谱与另外两者区分明显，可以观测到由于中子和 ^6Li 反应产生的特征峰，其能量分辨率为 69.7%。在镉阻挡中子源的情况下，器件的计数率减少了 87%，这是由于镉对特定能量以下的中子的强吸收导致(～0.5 eV)[49]。

4　总结

由于 hBN 十分优异的半导体特性和大的中子俘获截面，对 hBN 中子探测器的研究方兴未艾，在短短十年的时间里便取得了很大进展，迅速成为固态中子探测领域的研究热点。^{10}B 的中子俘获截面高达 3 840 barn，且由于 B 和 N 元素的低原子序数使得 hBN 探测器具有优越的抗 γ 干扰能力。同时由于 hBN 优异的化学稳定性、高热传导率和低热膨胀系数，未来 hBN 中子探测器应用于各种极端环境时也具有巨大的优势。采用 CVD 法可以实现大面积和厚度可观的 hBN 薄膜生长，相比于 ^3He 探测器极大降低了成本，对实现 hBN 中子探测器的商业化生产有巨大的帮助。目前制作的 hBN 探测器多为 MSM 结构，其制造工艺比 MSND 简单得多，同时最大探测效率可以达到 59%，在未来的研究中还可以通过对器件结构的优化进一步提升探测效率。hBN 中子探测器不仅规避了气体探测器和闪烁体探测器等探测效率低、能量分辨率差、体积大、成本高、器件稳定性差等固有缺陷，相较于传统的 SND，hBN 中子探测器还具有不受自吸收效应影响、泄露电流低等显著优点。

尽管 hBN 探测器具有诸多优点，但也存在一些问题和挑战：(1)hBN 的生长工艺仍需要进一步优化，减少 hBN 中杂质和缺陷的密度对进一步提高探测器的载流子收集效率有巨大的帮助。(2)虽然理论上 hBN 探测器可以实现 100%的探测效率，但是这需要 hBN 厚度达到 1 mm 以上，即使采用 $h^{10}BN$ 薄膜，其厚度也需要在 200 μm 以上。在保证结晶质量的同时制备厚度 200 μm 以上的 $h^{10}BN$ 材料仍具有挑战性。(3)目前制作的 hBN 探测器结构皆为简单的 MSM 结构，在未来的研究中还需要对电极材料的种类、面积、厚度及探测器的结构进行优化，以进一步提高载流子的收集效率。

总之，在探测性能、制作成本、适用范围等方面，hBN 中子探测器皆表现出了独特的优势，具有巨大的发展潜力。hBN 的中子探测效率已经超过商用化的 CSND 和普通的 MSND，略低于探测效率最高的双面 MSND。随着 hBN 生长工艺和器件制造工艺的成熟，hBN 中子探测器将在核物理探测、国防安全、航空航天等领域中得到广泛应用。

参考文献：

[1] 叶春堂，刘蕴韬. 中子散射技术及其应用[J]. 物理，2006，35(11)：8.
Ye Chuntang，Liu Yuntao. Neutron scattering technique and application[J]. Physics，2006，35(11)：8.

[2] 王芳卫. 中子散射在新型磁性材料研究中的应用[J]. 中国材料进展，2009，28(12)：5.
Wang Fangwei. Application of neutron scattering in the study

of new magnetic materials[J]. Progress of Materials in China, 2009, 28(12): 5.

[3] Cho A. Helium-3 shortage could put freeze on low-temperature research[J]. Science, 2009, 326 (5954): 778-779.

[4] Kouzes R T, Ely J H, Erikson L E, et al. Neutron detection alternatives to ^{3}He for national security applications[J]. Nucl. Instrum. Meth. A, 2010, 623 (3): 1035-1045.

[5] Ds M G, Hammig M D, Yh Y, et al. Design considerations for thin film coated semiconductor thermal neutron detectors—Ⅰ: basics regarding alpha particle emitting neutron reactive films[J]. Nucl. Instrum. Meth. A, 2003, 500(1-3): 272-308.

[6] Rosenfeld A B, Yudelev M, Lerch M L F, et al. Neutron dosimetry with planar silicon p-i-n diodes[J]. IEEE Trans. Nucl. Sci., 2003, 50(6): 2367-2372.

[7] Zhou C, Zhao J, Xiao W. PIN silicon diode fast neutron detector[J]. Radiat Prot. Dosim., 2005, 117(4): 365.

[8] Park K S, Park J M, Yoon Y S, et al. In effects of the resistivity and crystal orientation of the silicon PIN detector on the dark current and radiation response characteristics[C]// IEEE Nuclear Science Symposium Conf. Record, 2006.

[9] Kim H, Park S, Ha J, et al. Design and fabrication of a Si PIN-type radiation detector for alpha spectroscopy[J]. J. Korean Phys. Soc., 2009, 55(2): 454.

[10] Dean C R, Young A F, Meric I, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics[J]. Nat. Nanotechnol., 2010, 5(10): 722-726.

[11] Ying C, Jin Z, Campbell S J, et al. Boron nitride nanotubes: Pronounced resistance to oxidation[J]. Appl. Phys. Lett., 2004, 84(13): 2430-2432.

[12] Cholet V, Vandenbulcke L, Rouan J P, et al. Characterization of boron nitride films deposited from BCl_3-NH_3-H_2 mixtures in chemical vapour infiltration conditions [J]. J. Mater. Sci., 1994, 29(6): 1417-1435.

[13] Li L H, Cervenka J, Watanabe K, et al. Strong oxidation resistance of atomically thin boron nitride nanosheets[J]. ACS Nano, 2014, 8(2): 1457-1462.

[14] Novikova N A, Vlasov E G, Nepomnyashchii L B. Some properties of pyrolitic boron nitride[J]. Refractories, 1971, 12(9): 677-680.

[15] Chubarov M, Pedersen H, Högberg H, et al. On the effect of silicon in CVD of sp 2 hybridized boron nitride thin films [J]. Cryst. Eng. Comm., 2013, 15(3): 455-458.

[16] Ferguson J D, Weimer A W, George S M. Atomic layer deposition of boron nitride using sequential exposures of BCl_3 and NH_3[J]. Thin Solid Films, 2002, 413(1/2): 16-25.

[17] Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H. Ultraviolet luminescence spectra of boron nitride single crystals grown under high pressure and high temperature[J]. Phys. Status Solidi A, 2004, 201(11): 2561-2565.

[18] Tsuda O, Watanabe K, Taniguchi T. Band-edge luminescence at room temperature of boron nitride synthesized by thermal chemical vapor phase deposition[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2007, 46(4L): L287.

[19] Du M, Wu Y, Hao X. A facile chemical exfoliation method to obtain large size boron nitride nanosheets[J]. Cryst. Eng. Comm., 2013, 15(9): 1782-1786.

[20] Knoll G F. Radiation Detection and Measurement [M]. NewYork: John Wiley, 2000.

[21] 肖才锦，张贵英，孙洪超，等. CARR 缓发中子探测器设计[J]. 核电子学与探测技术，2013，33(4)：434-437.
Xiao Caijin, Zhang Guiying, Sun Hongchao, et al. Design of CARR delayed neutron detector[J]. Nucl. Electron Detect Technol., 2013, 33(4): 434-437.

[22] Mehendale S, Kanaki K, Povoli M, et al. Characterization of boron-coated silicon sensors for thermal neutron detection [J]. Nucl. Instrum. Meth. A, 2020, 972: 164124.

[23] Phlips B F, Kub F J, Novikova E I, et al. Neutron detection using large area silicon detectors[J]. Nucl. Instrum. Meth. A, 2007, 579(1): 173-176.

[24] Mcgregor D S, Klann R T, Gersch H K, et al. New surface morphology for low stress thin-film-coated thermal neutron detectors[J]. IEEE Trans. Nucl. Sci., 2002, 49(4): 1999-2004.

[25] Mcgregor D S, Lindsay J T, Brannon C C, et al. Semi-insulating bulk GaAs thermal neutron imaging arrays[J]. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1996, 43(3): 1357-1364.

[26] Mcgregor D S, Klann R T, Gersch H K, et al. Thin-film-coated bulk GaAs detectors for thermal and fast neutron measurements[J]. Nucl. Instrum. Meth. A, 2001, 466(1): 126-141.

[27] Ochs T R, Bellinger S L, Fronk R G, et al. Improved manufacturing and performance of the dual-sided microstructured semiconductor neutron detector (DS-MSND) [J]. Nucl. Instrum. Meth. A, 2020, 954: 161696.

[28] Zhang N, Zhang T, Kan H, et al. The research of the synthesis mechanism and synthesis process of high crystallinity globular h-BN[J]. J. Inorg. Organomet Polym. Mater., 2015, 25(6): 1495-1501.

[29] Chen X, Tan C, Liu X, et al. Growth of hexagonal boron nitride films on silicon substrates by low-pressure chemical vapor deposition[J]. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 2021, 32(3): 3713-3719.

[30] Ye L, Zhao L, Liang F, et al. Facile synthesis of hexagonal boron nitride nanoplates via molten-salt-mediated magnesiothermic reduction[J]. Ceram. Int., 2015, 41(10): 14941-14948.

[31] 李 凯，廉 刚，姜海辉，等. 用水热方法合成氮化硼过程中反应原料种类的影响[J]. 功能材料，2007，38(10)：1678-1681.
Li Kai, Lian Gang, Jiang Haihui, et al. Effect of raw materials

on the synthesis of boron nitride by hydrothermal method[J]. Func. Mater., 2007, 38(10): 1678-1681.

[32] Lynch R W, Drickamer H G. Effect of high pressure on the lattice parameters of diamond, graphite, and hexagonal boron nitride[J]. J. Chem. Phys., 1966, 44(1): 181-184.

[33] Li J, Dahal R, Majety S, et al. Hexagonal boron nitride epitaxial layers as neutron detector materials[J]. Nucl. Instrum. Meth. A, 2011, 654(1): 417-420.

[34] Many A. High-field effects in photoconducting cadmium sulphide[J]. J. Phys. Chem. Solids, 1965, 26(3): 575-578.

[35] Doan T C, Majety S, Grenadier S. Fabrication and characterization of solid-state thermal neutron detectors based on hexagonal boron nitride epilayers[J]. Nucl. Instrum. Meth. A, 2014, 748: 84-90.

[36] Doty F P. Boron nitride solid state neutron detector: United States, US6727504 B1[P]. 2004.

[37] Doan T C, Majety S, Grenadier S. Hexagonal boron nitride thin film thermal neutron detectors with high energy resolution of the reaction products[J]. Nucl. Instrum. Meth. A, 2015, 783: 121-127.

[38] Doan T C, Li J, Lin J Y, et al. Growth and device processing of hexagonal boron nitride epilayers for thermal neutron and deep ultraviolet detectors[J]. AIP Adv., 2016, 6(7): 075213.

[39] Li J, Majety S, Dahal R, et al. Dielectric strength, optical absorption, and deep ultraviolet detectors of hexagonal boron nitride epilayers[J]. Appl. Phys. Lett., 2012, 101(17): 171112.

[40] Sugino T, Tanioka K, Kawasaki S K S, et al. Characterization and field emission of sulfur-doped boron nitride synthesized by plasma-assisted chemical vapor deposition[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1997, 36(4B): L463.

[41] Du X Z, Li J, Lin J Y, et al. The origins of near band-edge transitions in hexagonal boron nitride epilayers[J]. Appl. Phys. Lett., 2016, 108(5): 052106.

[42] Maity A, Doan T C, Li J, et al. Realization of highly efficient hexagonal boron nitride neutron detectors[J]. Appl. Phys. Lett., 2016, 109(7): 404-478.

[43] Doan T C, Li J, Lin J Y, et al. Response of alpha particles in hexagonal boron nitride neutron detectors[J]. Appl. Phys. Lett., 2017, 110(21): 213502.

[44] Maity A, Grenadier S J, Li J, et al. Toward achieving flexible and high sensitivity hexagonal boron nitride neutron detectors[J]. Appl. Phys. Lett., 2017, 111(3): 033507.

[45] Maity A, Grenadier S J, Li J, et al. Hexagonal boron nitride neutron detectors with high detection efficiencies[J]. J. Appl. Phys., 2018, 123(4): 044501.

[46] Maity A, Grenadier S J, Li J, et al. High sensitivity hexagonal boron nitride lateral neutron detectors[J]. Appl. Phys. Lett., 2019, 114(22): 222102.

[47] Maity A, Grenadier S J, Li J, et al. High efficiency hexagonal boron nitride neutron detectors with 1 cm^2 detection areas[J]. Appl. Phys. Lett., 2020, 116(14): 142102.

[48] Mballo A, Ahaitouf A, Sundaram S, et al. Natural boron and ^{10}B-enriched hexagonal boron nitride for high-sensitivity self-biased metal-semiconductor-metal neutron detectors[J]. ACS Omega, 2022, 7(1): 804-809.

[49] Chica D G, He Y, McCall K M, et al. Direct thermal neutron detection by the 2D semiconductor $^{6}LiInP_2Se^{6}$[J]. Nature, 2020, 577(7790): 346-349.

作者简介：

范子阳(1996—)，男，河南省洛阳市人，硕士研究生，主要从事六方氮化硼深紫外及中子探测器方面的研究；

陈占国(1972—)，男，博士，教授，博士生导师，主要从事宽禁带半导体材料与器件、硅基光电子学等方面的研究工作。